



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63156545 A**(43) Date of publication of application: **29.06.88**

(51) Int. Cl.

B01J 23/56**B01D 53/36**(21) Application number: **61299948**(22) Date of filing: **18.12.86**(71) Applicant: **NIPPON SHOKUBAI KAGAKU
KOGYO CO LTD**(72) Inventor: **KITAGUCHI SHINYA
TSUCHIYA KAZUO
OHATA TOMOHISA**(54) **CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS**

(57) Abstract:

PURPOSE: To enhance the durability of the title catalyst under high-temp. and oxidizing atmosphere, etc., by coating a catalytic composition contg. platinum- family metal carrying zirconia, a refractory inorg. oxide, and a rare-earth oxide on a honeycomb carrier.

CONSTITUTION: An aq. slurry is prepared from zirconia carrying platinum-family metal or preferably platinum family metal contg. rhodium, a refractory inorg. oxide, and a rare-earth oxide by using a ball mill, etc. The aq. slurry is wash- coated on a monolithic carrier, then dried, and backed to obtain a catalyst for purifying exhaust gas. The zirconia to be used has $^{310}m^2/g$, preferably $60W100m^2/g$,

specific surface, and the mean particle diameter of the primary particles is controlled to $22,000\text{\AA}$; or preferably to 2500\AA . The content of the zirconia powder in the catalytic composition is adjusted to 0.5W50wt% or preferably to 0.5W10wt%.

COPYRIGHT: (C)1988.JPO&Japio

27-007, 504-007
2017-007

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公告

⑪ 特許公報(B2)

平5-47263

⑫ Int. Cl.

B 01 J 23/56
B 01 D 53/36
B 01 J 23/89

識別記号

3 0 1 A
1 0 4 A
A

庁内整理番号

8017-4C
9042-4D
8017-4C

⑬公告 平成5年(1993)7月16日

発明の数 1 (全6頁)

⑭発明の名称 排気ガス浄化用触媒

⑮特 願 昭61-299948

⑯公 開 昭63-156545

⑰出 願 昭61(1986)12月18日

⑱昭63(1988)6月29日

⑲発明者 北 口 真 也 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内
⑲発明者 土 谷 一 雄 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内
⑲発明者 大 幡 知 久 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内
⑳出 願 人 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中心区高麗橋4丁目1番1号
㉑審査官 中 田 と し 子

㉒参考文献 特開 昭62-282641(JP, A)

1

㉓特許請求の範囲

1 ロジウムまたはロジウムと白金および／またはパラジウムを含有してなる白金族金属を、少なくとも $10\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有し、かつ一次粒子が 2000\AA 以下の平均粒径を有するジルコニア粉末上に担持せしめてなる白金族金属担持ジルコニアを含有し、かつ耐火性無機酸化物及び希土類酸化物を含有してなる触媒組成物を一体構造体を有するハニカム担体に被覆せしめてなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

2 ロジウムまたはロジウムと白金および／またはパラジウムを含有してなる白金族金属を0.5～30重量％の範囲の組成となるようにジルコニア粉末に担持することを特徴とする特許請求の範囲1記載の触媒。

3 該ジルコニア粉末の含有量が触媒組成物の0.5～50重量％の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲1または2記載の触媒。

4 該耐火性無機酸化物が活性アルミナであることを特徴とする特許請求の範囲1記載の触媒。

5 該希土類酸化物が酸化セリウムであることを特徴とする特許請求の範囲1記載の触媒。

2

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は排気ガス浄化用触媒に関するものである。詳しく述べると本発明は自動車等の内燃機関からの排ガス中に含まれる有害成分である炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)および窒素酸化物(NO_x)を同時に除去する排気ガス浄化用触媒に関するものであり、特に高温酸化雰囲気のような厳しい条件下で使用されても優れた耐久性を有し、かつ上記有害成分に対し低温での高い浄化能を有する排気ガス浄化用触媒に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、排気ガス浄化用触媒においては、活性アルミナ等の高表面積の耐火性無機酸化物上に貴金属をできるだけ分散させて担持し、その際希土類元素、ジルコニア、アルカリ土類金属等を触媒組成物中に添加して触媒の耐久性を向上させないし維持しようという努力がなされている。

しかしながら、高表面積のアルミナ等に貴金属を高分散に担持した触媒は、初期活性は高いが高温酸化雰囲気のような厳しい条件に曝されると貴金属の粒子成長や担体物質との相互作用を起し大きな活性劣化を起すという問題があった。

又、特公昭57-29215号、特開昭57-153737号においてアルミナ及びジルコニアを含有する被覆層を担体に形成せしめた後に貴金属を担持する方法が提案されているが、いずれの場合も貴金属の大部分または1部が実質的にはアルミナに高分散に担持され上記と同様な結果となり十分な効果は期待されない。しかも被覆層中に酸化セリウムが存在する場合には酸化セリウム上に担持されたロジウムはその相互作用により高温酸化雰囲気のような厳しい条件に曝されると失活することは明らかである。

又、貴金属特にロジウムと相互作用しない担体物質としてジルコニア（米国特許第4233189号）またはアルファアルミナ（米国特許第4172047号）が本分野で提案されている。しかし、ジルコニアやアルファアルミナは通常低表面積であり、これにロジウムを担持した場合は初期活性が悪く、耐久後の低温での浄化能も十分なものが得られないという欠点が指摘される。

〔問題点を解決するための手段〕

かくして本発明者らは鋭意研究の結果、高表面積で微粒子状のジルコニア上に貴金属を分散性よく担持することにより高温下および低温での高い初期活性を有し、そしてジルコニア上へ貴金属が安定に担持されかつ耐火性無機酸化物及び希土類酸化物を貴金属担持ジルコニア粒子間に介在せしめることによりジルコニア微粒子そのものの粒子成長を抑制し、高温酸化雰囲気のような厳しい条件下で使用されても優れた耐久性を有することを見出し、本発明を完成するに至つたのである。

すなわち、本発明は以下の如く特定されてなる。

- (1) ロジウムまたはロジウムと白金および／またはパラジウムを含有してなる白金族金属を、少なくとも $10\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有し、かつ一次粒子が 2000\AA 以下の平均粒径を有するジルコニア粉末上に担持せしめてなる白金族金属担持ジルコニアを含有し、かつ耐火性無機酸化物及び希土類酸化物を含有してなる触媒組成物を一体構造体を有するハニカム担体に被覆せしめてなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。
- (2) ロジウムまたはロジウムと白金および／またはパラジウムを含有してなる白金族金属を0.5～30重量％の範囲の組成となるようにジルコニ

ア粉末に担持することを特徴とする上記(1)記載の触媒。

- (3) 該ジルコニア粉末の含有量が触媒組成物の0.5～50重量％の範囲であることを特徴とする上記(1)または(2)記載の触媒。

- (4) 該耐火性無機酸化物が活性アルミナであることを特徴とする上記(1)記載の触媒。

- (5) 該希土類酸化物が酸化セリウムであることを特徴とする上記(1)記載の触媒。

〔作用〕

本発明における触媒組成物とはロジウムを含有した白金族金属を担持せしめたジルコニア及び無機耐火性酸化物、希土類酸化物よりなる。

本発明に使用するジルコニアは少なくとも $10\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $60\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有しかつ一次粒子が 2000\AA 以下、好ましくは 500\AA 以下の平均粒径を有するものであり、市販のものを使用しても良く、またはジルコニウム塩の水溶液をアンモニア等で中和し水洗後乾燥焼成する方法等によつても調製されうるものである。

ジルコニアの使用量は触媒組成物の0.5～50重量％で可能であるが0.5～10重量％の使用量で十分な発明の効果が発揮されうる。使用するジルコニア量が触媒組成物の50重量％を越えるとジルコニア粒子同志に粒子成長が促進され活性低下の原因となる。ジルコニアに担持せしめる白金族金属はロジウムを必須とし、また、これに白金あるいはパラジウムを共存させることにより更に高温耐久後の低温活性の向上が見られる。ロジウムと共存させる白金およびパラジウムの合計重量比は $1/5\sim 5$ の割合で担持するのが好ましく、貴金属担持ジルコニア中に、これら貴金属は合計で0.5～30重量％の範囲で担持される。

なお、白金族金属は全量をジルコニアに担持させる必要はなく一部の白金族金属はアルミナ等の無機酸化物や、酸化セリウム、酸化ランタンなど希土類酸化物のいずれに担持しても良く、一方、単独に白金ブラックなど貴金属ブラックとして触媒組成物中に含有させても良い。ジルコニアへの貴金属担持方法は通常法でよく特定はされない。ロジウム源としては、塩化ロジウム、硝酸ロジウム硫酸ロジウム等、白金あるいはパラジウム源としては塩化白金酸、ジニトロジアンミン白金、塩化パラジウム、硝酸パラジウム等を、水溶液やア

ルコール性溶液の形で使用でき、2種以上の白金族金属をジルコニアに担持する場合は各々別々に含浸しても良く、同時に含浸させても良い。その後乾燥焼成することによつてジルコニア上に担持される。

本発明に使用される耐火性無機酸化物としては上記ジルコニアの他にアルミナ、シリカ、チタニア、マグネシアなどが挙げられるがアルミナ特に活性アルミナの使用が好ましい。アルミナの結晶形としては、 γ 、 δ 、 θ 、 α 、 χ 、 κ 、 η のいずれの形で使用可能である。耐火性無機酸化物は、そのまま触媒組成物中に含有させても良いが希土類金属及びクロム、マンガ、鉄、コバルト、ニッケル、ジルコニウム等の卑金属元素を酸化物の形でアルミナ等に0.1~30重量%担持含有させることにより更に浄化能の向上が見られる。

又、希土類酸化物としてはセリウム、ランタン、ネオジウム等の各酸化物が挙げられるが特に酸化セリウムの使用が好ましい。

前記のように希土類酸化物はアルミナ等の耐火性無機酸化物に0.1~30重量%の範囲で担持しても良いが酸化物、炭酸化物、水酸化物等の形で焼成時あるいは使用時に、酸化物の形態になるものを触媒組成物中に含有させても良い。後者の場合は酸化物として触媒組成物中に5~80%含有させることができる。

本発明においては、白金族金属とくにロジウムを含有する白金族金属が高表面積でかつきわめてこまかい微粒子からなるジルコニア上に安定に担持されているため、担体物質、希土類酸化物及び卑金属酸化物等との相互作用による悪影響が抑えられ従来より多量の希土類酸化物及び卑金属酸化物を触媒組成物中に含有させることができ、上記した如き触媒の耐久性及び浄化能を向上させることが可能となった。

このようにして得られた白金族金属とくにロジウム含有白金族金属担持ジルコニア及び希土類酸化物、耐火性無機酸化物をボールミル等を用いて水性スラリーとし一体構造を有するハニカム担体にウオツユコートして、その後乾燥し必要により焼成して完成触媒とする。本発明で使用される一体構造を有するハニカム担体とはコージエライト、ムライト、 α -アルミナ等のセラミツク担体及びステンレスまたはFe-Cr-Al合金等のメタ

ルモノリス担体のことをいう。

以下、実施例にて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではないことは言うまでもない。

5 実施例 1

比表面積70 m^2/g 、平均粒径200 \AA を有するジルコニア（第一稀元素化学製）10.0 g をロジウム0.3 g を含有する塩化ロジウム水溶液に含浸して120°Cで12時間乾燥した。その後空气中500°Cで1時間焼成して2.9重量%Rh含有ジルコニア粉体を調製した。次に白金1.5 g を含有する塩化白金酸水溶液を比表面積150 m^2/g の活性アルミナ150 g に含浸して120°Cで12時間乾燥してその後空气中500°Cで1時間焼成してPt含有アルミナ粉体を得た。このようにして得られた2種類の粉体及び市販の酸化セリウム粉体75 g をボールミルで20時間湿式粉砕することにより水性スラリーを調製した。断面積1インチ平方当り約400個のガス流通セルを有する外径33 mm ϕ 、長さ76 mm Lのコージエライト製モノリス担体を上記スラリーに浸漬し取り出した後セル内の過剰スラリーを圧縮空気でブローしてその後140°Cで3時間乾燥して触媒Aを得た。蛍光X線で測定した結果、触媒AはPt0.056 g およびRh0.011 g を触媒1個当り含有していた。

実施例 2

実施例1で用いたのと同様のジルコニア粉末15.0 g をロジウム0.3 g を含有する塩化ロジウム水溶液と白金1.5 g 含有する塩化白金酸水溶液の混合液に含浸して120°Cで12時間乾燥し、その後空气中500°Cで1時間焼成して1.8重量%Rhおよび8.9重量%Pt含有ジルコニア粉体を調製した。上記粉体と実施例1で用いたのと同様の活性アルミナ145 g および酸化セリウム75 g をボールミルで20時間湿式粉砕して水性スラリーを調製し、実施例1と同様にして触媒Bを得た。触媒BはPt0.052 g およびRh0.010 g を触媒1個当り含有していた。

実施例 3

実施例2において活性アルミナの代わりに硝酸第2鉄25.3 g を純水100 g に溶解しこれを活性アルミナ140 g に含浸させてその後乾燥焼成して得た粉体（鉄含有活性アルミナ）を使用した以外は実施例2と同様な方法で触媒Cを得た。触媒Cは

Pt0.054gおよびRh0.011gを触媒1個当り含有していた。

比較例 1

実施例1で使用したのと同様の活性アルミナ160gと酸化セリウム75gとをボールミルで20時間湿式粉砕することにより水性スラリーを調製し、実施例1と同様にしてコージエライト製モノリス担体にウオツユコートした後140℃で3時間乾燥しその後空気で500℃で1時間焼成した。このように処理したモノリス担体を塩化白金酸及び塩化ロジウムの混合水溶液に浸漬し乾燥後空気で400℃で1時間焼成して触媒④を得た。触媒④はPt0.055gおよびRh0.011gを触媒1個当り含有していた。

比較例 2

実施例1で使用したのと同様の活性アルミナ120gと市販のジルコニア粉末120gをボールミルで20時間湿式粉砕することにより水性スラリーを調製し、実施例1と同様にしてコージエライト製モノリス担体にウオツユコートした後140℃で3時間乾燥しその後空気で500℃で1時間焼成した。このようにして処理したモノリス担体を塩化白金酸及び塩化ロジウムの混合水溶液に浸漬し、乾燥後空気で400℃で1時間焼成して触媒⑤を得た。触媒⑤はPt0.056gおよびRh0.011gを触媒1個当り含有していた。

実施例 4

比表面積90m²/g、平均粒径150Åを有するジルコニア（第一稀元素化学製）12.0gをロジウムが0.35g含有される硝酸ロジウム水溶液及びパラジウムが3.15g含有される硝酸パラジウム水溶液の混合溶液に含浸して120℃で12時間乾燥しその後空気で500℃で1時間焼成して2.3重量%Rhおよび20.3重量%Pd含有ジルコニア粉体を調製した。

次に硝酸セリウム56.1gと硝酸第2鉄32.2gを純水200gに溶解し比表面積100m²/gの活性アルミナ200gと混合して120℃で12時間乾燥しその後空気で700℃で1時間焼成してCeO₂およびFe₂O₃含有アルミナ粉体を得た。このようにして得た2種類の粉体をボールミルで20時間湿式粉砕することにより水性スラリーを調製した。得られたスラリーを実施例1と同様にしてコージエライト製モノリス担体にウオツユコートしその後140℃で

3時間乾燥して触媒Dを得た。触媒DはPd0.120gおよびRh0.013gを触媒1個当り含有していた。

実施例 5

実施例4で使用したのと同様のジルコニア12.0gをロジウムが0.35g含有される硝酸ロジウム水溶液及びパラジウムが0.35g含有される硝酸パラジウム水溶液の混合溶液に含浸して120℃で12時間乾燥しその後空気で500℃で1時間焼成して2.8重量%Rhおよび2.8重量%Pd含有ジルコニア粉体を調製した。

次に硝酸セリウム56.1gと硝酸第2鉄32.2gを純水200gに溶解した水溶液およびパラジウムを2.8g含有する硝酸パラジウム水溶液の混合溶液を比表面積100m²/gの活性アルミナ200gと混合して120℃で12時間乾燥後空気で600℃で1時間焼成した。このようにして得た2種類の粉体をボールミルで20時間湿式粉砕することにより水性スラリーを調製し実施例1と同様にして触媒Eを得た。触媒EはPd0.121gおよびRh0.013gを触媒1個当り含有していた。

実施例 6

実施例4と同様にして得た2.3重量%Rhおよび20.3重量%Pd含有ジルコニア粉体と比表面積90m²/gの活性アルミナ150g及び酸化セリウム80gをボールミルで20時間湿式粉砕して水性スラリーを調製し、実施例1と同様にして触媒Fを得た。触媒FはPd0.115gおよびRh0.012gを触媒1個当り含有していた。

比較例 3

硝酸セリウム56、1gと硝酸第2鉄32.2gを純水200gに溶解し比表面積100m²/gの活性アルミナ200gと混合して120℃で12時間乾燥し、その後空気で700℃で1時間焼成した。上記粉体をボールミルで20時間湿式粉砕することにより水性スラリーを調製し、実施例1と同様にしてコージエライト製モノリス担体にウオツユコートした後140℃で3時間乾燥しその後空気で500℃で1時間焼成した。このように処理したモノリス担体を塩化パラジウム及び塩化ロジウムの混合水溶液に浸漬し乾燥後空気で400℃で1時間焼成して触媒⑥を得た。触媒⑥はPd0.123gおよびRh0.013gを触媒1個当り含有していた。

比較例 4

市販のジルコニアを1000°Cで10時間焼成して比表面積 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 5000 \AA の粉体を得た。上記ジルコニアを使用した以外は実施例4と同様な方法で触媒④を得た。触媒④はPd0.120 gおよびRh0.013 gを触媒1個当り含有していた。

〔発明の効果〕

実施例1から3までの触媒と比較例1及び2の触媒の新品時及び電気炉エージング後における触媒性能を調べた。電気炉エージングは空气中900°Cで20時間という非常に厳しい高温酸化雰囲気で行なった。

触媒性能の評価は電子制御方式のエンジン（4気筒1800cc）を用いて行ない触媒入口ガス温度を200°Cから450°Cまで熱交換器によつて連続的に変化させて、CO、HC及びNO_xの浄化率を調べた。この際の空間速度（S.V.）は 90000 hr^{-1} であり、平均空燃比を $A/F = 14.6$ に設定し $\pm 0.5 A/F$ 、1 Hzで振動させながらエンジンを運転した。CO、HC及びNO_xの浄化率が50%になる触媒入口ガス温度（T50）を第1表に示した。

又、実施例1から3までの触媒と比較例1及び2の触媒のエンジン耐久走行後における触媒性能を調べた。耐久エンジンは電子制御方式のエンジン（8気筒4400cc）を使用し定常運転60秒、減速6秒（減速時には燃料がカットされて触媒は高温

酸化雰囲気には曝される）というモード運転で運転し触媒温度が定常運転で850°Cとなる条件で50時間触媒をエージングした。

エンジン耐久走行後の触媒性能評価は前記と同じ方法で行ない、その結果を第2表に示した。

次に実施例4から6までの触媒と比較例3から4までの触媒の新品時とエンジン耐久50時間後における触媒性能を調べた。耐久エンジンは電子制御方式のエンジン（6気筒2400cc）を使用した。耐久条件は2次空気を導入して、空燃比が $A/F = 14.5 \sim 17.5$ まで変化するに酸素不足雰囲気（rich）と酸素過剰雰囲気（Lean）を30秒毎に繰り返すモード耐久を行ない触媒温度は最大950°Cに達していた。

触媒性能の評価は耐久に使用した同一エンジンで $A/F = 14.6$ 、 $SV = \text{約} 14 \text{ 万 hr}^{-1}$ でHC、CO及びNOの浄化率を調べた。新品時においては触媒入口温度500°Cで評価を行ない、耐久後については触媒入口温度500°C及び700°Cで評価を行ない、結果を第3および4表に示した。

以上の結果より高表面積及び微粒子のジルコニアに白金族金属を担持した実施例1～3および4～6の触媒はすぐれた初期性能を有し高温酸化雰囲気のような厳しい耐久条件に曝されてもすぐれた耐久性をもつ触媒であることは明らかである。

第 1 表

		新品時			電気炉エージング後		
		50%転化温度(%)			50%転化温度		
		CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x
実施例1	触媒A	265	268	264	391	398	390
実施例2	触媒B	254	259	255	379	383	380
実施例3	触媒C	254	256	249	371	375	367
比較例1	触媒④	260	264	258	436	443	433
比較例2	触媒⑤	258	262	254	415	423	412

第 2 表

		エンジン耐久後					
		50%転化温度(°C)			450°Cにおける浄化率(%)		
		CO	HC	NOx	CO	HC	NOx
実施例 1	触媒A	359	365	355	95	93	93
実施例 2	触媒B	341	347	337	97	95	94
実施例 3	触媒C	340	345	333	97	96	95
比較例 1	触媒㊸	389	397	388	85	88	88
比較例 2	触媒㊹	395	402	391	79	83	85

第 3 表

		新品時		
		500°Cにおける浄化率(%)		
		CO	HC	NO
実施例 4	触媒D	95	95	93
実施例 5	触媒E	96	97	94
実施例 6	触媒F	97	98	97
比較例 3	触媒㊺	96	97	94
比較例 4	触媒㊻	88	90	87

15

20

第 4 表

		エンジン耐久後					
		500°Cにおける浄化率(%)			700°Cにおける浄化率(%)		
		CO	HC	NO	CO	HC	NO
実施例 4	触媒D	76	85	74	88	93	87
実施例 5	触媒E	82	88	78	91	94	89
実施例 6	触媒F	80	88	77	92	95	88
比較例 3	触媒㊼	62	71	59	75	82	73
比較例 4	触媒㊽	61	73	56	81	86	79